

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—107247

⑫Int. Cl.²
C 09 K 13/08
H 01 L 21/302

識別記号

⑬日本分類
12 A 62
99(5) C 3

庁内整理番号
7109—42
7113—57

⑭公開 昭和52年(1977)9月8日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮エツチング液

⑯特 願 昭51—24366
⑰出 願 昭51(1976)3月6日
⑱発明者 庭野忠一
厚木市三田846の3
同 原田吉男

座間市座間2866の1
⑲発明者 塩田正廣
厚木市三田536の13
⑳出 願 人 ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番
35号
㉑代理人 弁理士 土屋勝 外3名

明 細 書

1 発明の名称

エツチング液

2 特許請求の範囲

HFを主成分とする酸性溶液と、Fe³⁺を含む溶
液とを混合してなるエツチング液。

3 発明の詳細な説明

本発明はエツチング液に関するものである。特
にシリコンウエハの結晶欠陥の検出に用いるの
に好適なエツチング液を提供するものである。

シリコンウエハ表面におけるエピタキシャル成
長や熱酸化等によつて点欠陥、転位、積層欠陥等
の結晶欠陥がウエハに発生することはよく知られ
ている。このような状態で素子を製造してもその
特性は非常に劣化してしまう。

結晶欠陥が存在する部分は他の部分とエツチン
グ速度が異なるので、従来、化学的なエツチン
グ液によつてウエハ表面を腐食処理し、しかる後に
顕微鏡を用いてその表面状態を観察することによ
り結晶欠陥の数を検出し、この数が許容値以内の

ウエハを選択するようにしている。

従来から用いられているエツチング液としては、
ジルトル液、ダツシユ液、ボーゲル液等が挙げら
れる。ジルトル液はHF : CrO₃ = 1 : 1 (容量比)
の組成を有し、ダツシユ液はHF : HNO₃ : CH₃COOH
= 1 : 3 : 6 ~ 16 (容量比)の組成を有し、ま
たボーゲル液はHF : HNO₃ : CH₃COOH : Hg(NO₃)₂
= 3 : 5 : 3 : 2の組成を有している。ジルトル
液とダツシユ液とを比較すれば、ダツシユ液の方
が全体的にエツチビット(エツチングにより結晶
欠陥部分に形成される小穴)の出現率が高く、こ
の差は低抵抗率の単結晶程大きくなる。しかし、
ダツシユ液の場合、一旦上記組成のものでエツチ
ングした後HF : HNO₃ : CH₃COOH = 3 : 5 : 3
(容量比)の別のエツチング液で後処理しなければ、
結晶欠陥の計数が困難である。然もエツチン
グに要する時間が4 ~ 13時間も必要であり、ジ
ルトル液によるエツチング時間(10 ~ 20分)
に比べて著しく長いという欠点がある。

従つて現在ではジルトル液を用いるエツチング

法が主流を占めている。ところが、ジルトル液は有害な Cr^{6+} を遊離する CrO_3 を成分としているため、公害の面からみて問題点があり好ましくない。またボーゲル液も有害な HgNO_3 を成分としているので同様の問題が生じる。

本発明は上述の如き問題点を是正すべく発明されたものであつて、 HF を主成分とする酸性溶液と、 Fe^{2+} を含む溶液とを混合してなるエッチング液に係るものである。このように構成することによつて、結晶欠陥が明瞭に現われ、エッチング時間が短くなるだけでなく、公害問題を引起す恐れがなくなる。

本発明による上述の酸性溶液は、実際には HF と HNO_3 と CH_3COOH との混合液が用いられるが、このうち HNO_3 は酸化剤として作用し、 HF はこの HNO_3 を溶解するのに用いられ、更に CH_3COOH はエッチングの反応減速剤として作用する。

また本発明による上述の Fe^{2+} は Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)、 Fe_2O_3 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 又は FeC_2O_4 等で表わされる酸化鉄、塩化鉄、硝酸

鉄、硫酸鉄又はシュウ酸鉄等として含有され、これを含む溶液として所定濃度の水溶液が用いられてよい。この Fe^{2+} の溶液中での濃度はエッチング後に結晶欠陥が現われる程度のものであることが必要であり、1重量%～飽和溶液の範囲の濃度で用いられる。

次に本発明によるエッチング液に到達した過程とこのエッチング液の作用とを説明する。

本発明者はまずジルトル液において CrO_3 の代りに Fe_2O_3 を使用したが、 Fe_2O_3 は水に難溶性であること、 CrO_3 の酸化力が強くないことのために、反応が起こらなかつた。そこで HNO_3 を酸化剤として添加したところ、活性が強くなつてミラーエッチ（鏡面エッチ）が進行し、やはりエッチピットが検出出来なかつた。

本発明者は更に検討を重ねたところ、ボーゲル液の $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ の代りに Fe_2O_3 の10%水溶液を用いたところ、エッチピットの検出が可能となつたのである。但し、この場合は反応が激しすぎた。これは HF の量が多いためであると思われたので、

HF の量を減らしたところ、反応が非常に良好に進行した。ここで Fe_2O_3 が水溶液であることが重要であり、 CH_3COOH は反応減速剤の作用のみならず選択エッチの作用をも有していることも分つた。

Fe^{2+} は反応して下記のように Fe^{3+} に変化するが、選択的エッチング作用が働くのは主としてこの変化が起こるときである。



即ち Fe^{2+} は還元される（酸化作用を発揮する）ときに選択的エッチングが進行するというメカニズムである。この反応後に、 Fe_2O_3 は黒色から透明に変化し、 Fe_2O_3 は茶褐色から薄茶色に変化する。

本発明によるエッチング液は2液性であつて上述の酸性溶液と Fe^{2+} を含む溶液とを使用直前に混合したものであることが望ましい。何故ならば、上述の Fe^{2+} の酸化作用を有効に保持する必要があり、また上述の両溶液を最初から混合しておく、 HNO_3 に Fe_2O_3 や Fe_3O_4 等が溶解してこの選択

エッチング作用が弱くなつてしまうからである。従つて使用直前に混合するようにすれば、最も活性の強いエッチング液が得られ、エッチング（反応）時間が短縮される。

例えば下記の組成を有する本発明によるエッチング液を使用直前に2液混合して得たところ、最速のエッチング状態となるまでの時間（最速時間）は Fe_3O_4 を用いた場合には約10秒、 Fe_2O_3 を用いた場合には約15秒であつた。なお混合後に使用する迄の放置時間が長くなれば上記最速時間が長くなり、あまりに長いと Fe^{2+} を含有させない場合の最速時間（約40秒）をオーバーしてしまつて好ましくない。従つて混合後の放置時間は96時間以内、特に10時間以内であれば、上記最速時間は概々40秒以下となる。

HF (50%)	2 容
HNO_3 (70%)	5 容
CH_3COOH (99%)	3 容
Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 (5~20%水溶液)	2 容

なお Fe_2O_3 は Fe_3O_4 よりも酸化力が強いが、これは用途によつて使い分けることが出来、また場合によつては Fe_3O_4 と Fe_2O_3 との双方を同時に用いることも出来る。そしてまた上述した2液混合の時期と換出対象によつても異なり、エピタキシャル成長又は熱酸化後の積層欠陥のように表面近傍の欠陥を換出する場合には、液の経時変化はあるが使用するかなり前に混合しておいてもよい。

次に上述した一例のエッチング液を用いて結晶欠陥を換出するときの具体例を述べる。

まず、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 5 : 3$ (容量比) の混合酸性溶液と、 Fe_3O_4 又は Fe_2O_3 の10%水溶液とを10 : 2 (容量比) の割合で使用直前に混合し、200ccのポリビーカーに50~80cc入れる。そしてこれに50φのシリコンウエハを投入し、2~3回静かに攪拌しながら所定時間エッチングする。この場合、反応は比較のおだやかであるが、エッチング液中の Fe^{2+} が不足してくると上記酸性溶液の作用が強くなつて鏡面エッチが進行する。この傾向は時間が長くなる程著し

い。

このエッチングを各種のウエハについて行なつたところ、エッチングに要した時間は次の通りであつた。

使用したウエハ	エッチング時間
引上げ単結晶のウエハ	10~20分
熱処理後のウエハ	2~5分
エピタキシャル成長後のウエハ (積層欠陥)	10秒~1分
熱酸化後のウエハ (積層欠陥)	20秒~3分
破断面のあるトランジスタ、ICにおけるウエハ	10秒~1分

エッチング反応を停止させるには、ポリビーカー中に大量の純水を急激に注いでウエハを洗浄し、ドライエアーで乾燥した後、顕微鏡で観察するとほぼ上記した時間で結晶欠陥を確認出来る。

Fe^{2+} の濃度とピットサイズとの関係

このエッチングにおいて、上述の混合比 (10 : 2) を一定に保ち、この状態で Fe^{2+} の濃度を変化させ、このときにウエハに形成させるエッチピ

ットのピットサイズと反応時間とを夫々調べたところ、第1図のようになつた。用いたウエハはCZ引上単結晶 (111) からなりかつボロンをドーピングした5μm (IC用) のものであつた。この第1図から Fe^{2+} の濃度を高めるとピットサイズが大きくなつて実用上都合がよいことが分るが、あまり高くなつて20重量%を超えると試料の表面に未反応の Fe^{2+} が付着して表面がくもつたり流れ易くなるので、1回の反応においては単位体積中の Fe^{2+} の濃度を高めることには限界がある。従つてこの場合、 Fe^{2+} の濃度は5~20重量%であるのが好ましいが、5重量%未満であると逆に Fe^{2+} が反応に寄与する程度が低くなる。また Fe^{2+} による選択エッチングの反応時間も Fe^{2+} の濃度にはほぼ正比例していることが分るが、これによつても Fe^{2+} の濃度はあまり高められない。

Fe^{2+} 溶液の混合比とピットサイズとの関係

次に上述の酸性溶液は一定にしておいてこれに対する Fe^{2+} を含む溶液の混合比を変化させたときのピットサイズを調べたところ、第2図のようになつた。

用いた試料は第1図の場合と同様であり、反応時間を4分、 Fe^{2+} の濃度を10%と夫々一定に保持した。第2図から明らかなように、混合する量を多くして Fe^{2+} のエッチング液中での濃度がある程度高めても、これと同時に混合される水の量も多くなるから、反応速度が逆に低下してピットサイズが小さくなつてしまう。従つてこの例では上記混合比は10 : 2 ~ 10 : 3 であるのが好ましい。また反応時間を2分及び8分と夫々変更したところ、第2図に示す結果が得られたが、上述した場合と同様、やはり上記混合比は10 : 2 ~ 10 : 3 であるのが好ましいことが分る。

エッチング速度

また上記と同様の試料に付き各種のエッチング液を使用したときのエッチング速度を測定したところ、第3図のようになつた。この図において縦軸にはエッチングされた領域の深さをエッチ収代 (即ちエッチング速度) として示したが、本発明による Fe^{2+} を含む溶液の混合によつてエッチング時間と共にエッチング深さが大きくなることが分

る。従つて従来のジルトル液と比べてもエッチング時間が短かいにも拘らず所定のエッチングを行なうことが出来る。また、別の試料として、(100)の結晶面を有する引上単結晶を用いてエッチングしたところ、第4図に示すように、本発明による Fe^{++} を含む溶液の混合によつて、従来ジルトル液と比べてエッチング代がずつと深くエッチング速度はるかに大であることが分る。この場合、本発明によるエッチング液により、反応開始後1分位から急激にエッチング速度が増大しているが、これは Fe^{++} が次第に消費されて酸性溶液による表面エッチ的な反応も同時に進行するからであると思われる。 Fe^{++} を使用する場合、エッチング速度を減速させるためにはエッチング液中の HF の割合を少なくすること、 CH_3COOH の割合を多くすること、 Fe^{++} 水溶液の水の量を多くすること等が考えられる。

ジルトル液との対応性

次に本発明によるエッチング液の信頼性を確認するためにジルトル液との比較を行なつた。即ち

GCSのカソード領域での積層欠陥及び転位は、拡散等の熱処理後の冷却による熱ショックで起こされるものであり、かなりの高濃度のリンが拡散されている。本発明によるエッチング液を用いて1分間エッチングすると第7図に示すように積層欠陥がやや丸味を帯びた状態で明瞭に観察され、ジルトル液を用いて3分間エッチングした場合に観察される第8図に示すものと比較してその判定には支障がない。また転位による欠陥が点在して観察される。また第9図及び第10図は本発明によるエッチング液を用いて50φのウエハを2分間エッチングしたときの表面の顕微鏡写真である。この50φのものは何回もエッチオフして使用されるためにスリッグラインがひどく現われているが、これは従来ジルトル液によるものと同等に明瞭に観察される。

エピタキシャル成長後の積層欠陥の検出

本発明によるエッチング液において Fe_2O_3 を使用し、エピタキシャル成長を行なつたウエハを10秒間エッチングしたところ第11図に示すように

(111)の結晶面を有しかつリンをドーピングした12cmの試料を所定サイズに切断し、この周面にリング状の溝をつけてから2つに劈開した。そしてこれら劈開面を有する2つの試料の片々を、本発明によるエッチング液とジルトル液とによつてエッチングした。この結果、本発明によるエッチング液で5分間エッチングした表面は第5図に示すようになり、ジルトル液で8分間エッチングした表面は第6図に示すようになつた。これらの図から明らかなように本発明によるエッチング面の転位によるエッチピットはジルトル液によるエッチング面の転位によるエッチピットと互いに鏡像の関係にあつて、良好な対応性を示している。この対応するエッチピットのうち若干数のものは位置がややずれているが、これは転位線が必ずしも劈開面に対して垂直に交わつていないことによるものと思われる。

次に本発明によるエッチング液をウエハの用途別に評価した例を述べる。

熱処理後の積層欠陥及びスリッグラインの検出

三角形の積層欠陥が明瞭に観察された。これによれば、表面の荒れがなく、ジルトル液を用いた場合と同程度に良好である。なお本発明によるエッチング液に Fe^{++} を含有させないで40秒間エッチングしたときには第12図に示すように、表面が荒れ、然も場所的に積層欠陥の現われ方にムラがある等の欠点がある。

熱酸化後の積層欠陥の検出

ウエハ表面での汚れや加工歪等の存在や内部の要因によつて熱酸化後にはウエハと熱酸化膜との界面に積層欠陥が生じる。本発明によるエッチング液を用いて1分間エッチングしたところ、第13図に示すように、線状の積層欠陥が明瞭に観察された。このエッチングには Fe_2O_3 を用いる方が効果的であるが、微小欠陥の検出には Fe_3O_4 を用いる方がよい。

引上単結晶の転位及び点欠陥の検出

試料として(111)の結晶面を有しかつボロンをドーピングした52cmのIC用のものを用いた。本発明によるエッチング液でこの試料を4分

間エッチングしたところ、エッチングの初期では頂点のはつきりした転位が観察された。なお不純物が高濃度になれば選択エッチングが進みにくく、ピットの径も比較的小さくなる。ここでの転位の観察を行なう場合、本発明によるエッチング液には Fe_2O_3 よりも Fe_3O_4 を用いる方が効果的である。

また本発明によるエッチング液で FZ 無転位結晶をエッチングしたところ、ジルトル液を用いた場合と同様にスワールと呼ばれるうず巻き状の点欠陥のパターンが観察された。この場合も Fe_2O_3 よりも Fe_3O_4 を用いる方が効果的である。

トランジスタ、IC の破壊箇所の検出

本発明によるエッチング液を用いてトランジスタ、IC 等の不良箇所をエッチングしたところ、ジルトル液を用いた場合と同様の効果が得られた。また電氣的ストレスによるエミッターベース間のショートを検出したところ、P型の半導体領域に転位が生じていることも観察された。

以上説明したように、本発明によるエッチング液を用いてエッチングすれば、従来ジルトル液

を用いる場合と同等若しくはそれ以上に、ウエハ表面のくもり等が少なく結晶欠陥が明瞭に観察され、エッチング時間が極めて短くなる。然も本発明によるエッチング液ではジルトル液の CrO_3 のような有害な物質は存在せず、取扱いや廃棄処理に支障がなく、公害問題を引起す恐れがない。また本発明による Fe^{3+} を含む化合物は安価であつてかつ簡単に入手し得る点でも有利である。

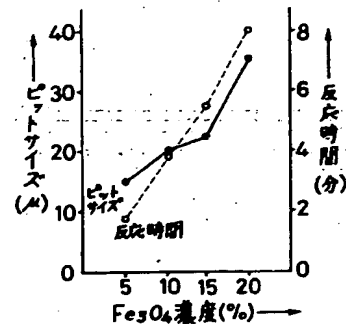
なお本発明によるエッチング液の組成は HF を主成分とする酸性溶液と Fe^{3+} の溶液とを混合したものであつてよく、酸化剤及び反応減速剤として HNO_3 及び CH_3COOH 以外のものも夫々用いられ得る。またエッチングに際しては攪拌を行なつたり温度を高める等によつてより良好な結果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

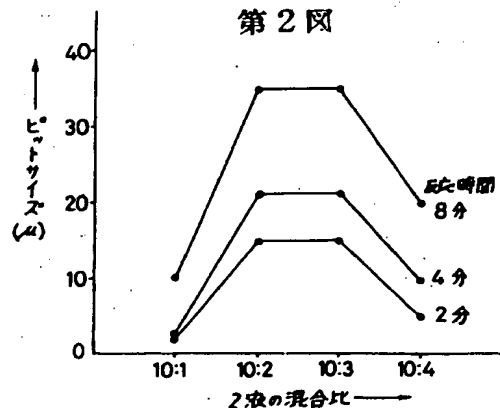
図面は本発明によるエッチング液の特性を説明するためのものであつて、第1図は Fe^{3+} の濃度とピットサイズ及び反応時間との関係を示す線図、第2図は Fe^{3+} の溶液の混合比とピットサイズとの

関係を示す線図、第3図及び第4図は各種のエッチング液を用いた場合のエッチング時間とエッチング後の表面の顕微鏡写真図、第5図は劈開面を本発明によるエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第6図は劈開面をジルトル液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第7図は熱処理したウエハを本発明によるエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第8図は熱処理したウエハをジルトル液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第9図は熱処理後の50φのウエハを本発明によるエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第10図は第9図の拡大図、第11図はエピタキシャル成長後のウエハを本発明によるエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第12図はエピタキシャル成長後のウエハを Fe^{3+} を含まないエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図、第13図は熱酸化後のウエハを本発明によるエッチング液でエッチングしたときの表面の顕微鏡写真図である。

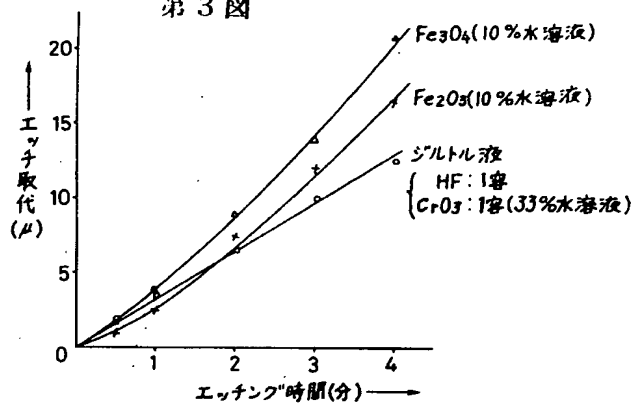
第1図



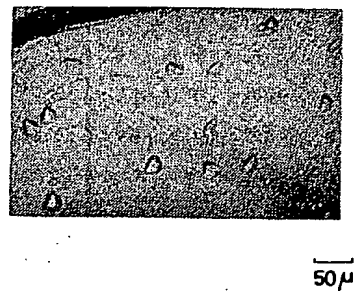
第2図



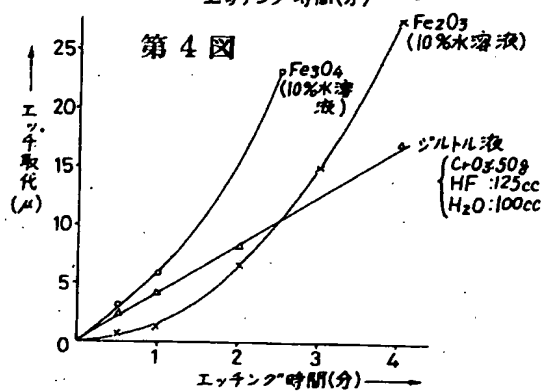
第3図



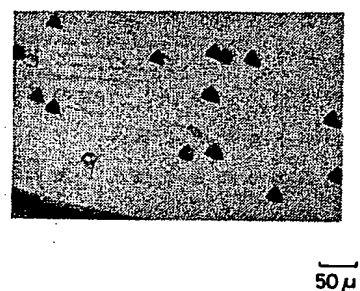
第5図



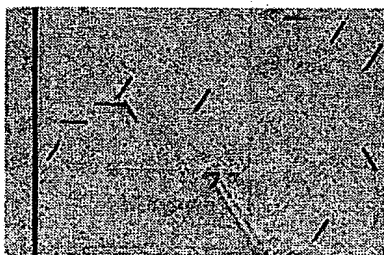
第4図



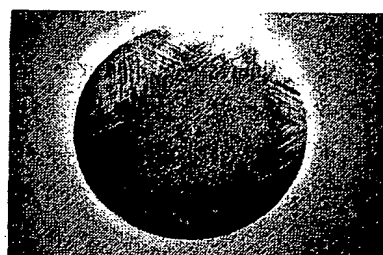
第6図



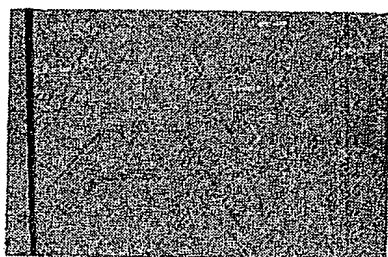
第7図



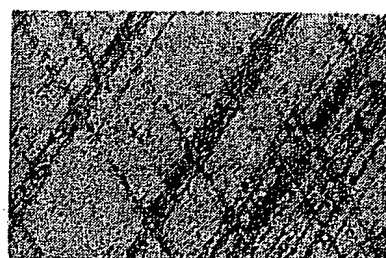
第9図



第8図

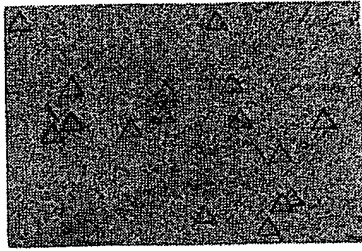


第10図



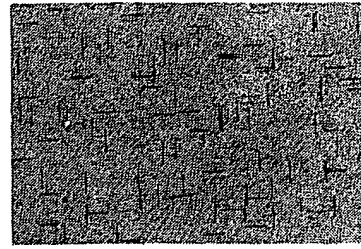
BEST AVAILABLE COPY

第11図



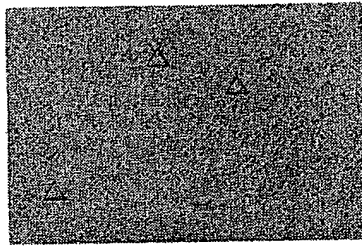
25μ

第13図



25μ

第12図



25μ

(自発) 手続補正書

昭和51年6月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和51年特許第24366号

2. 発明の名称

エツチング液

3. 補正をする者
事件との関係

特許出願人

東京都品川区北品川6丁目7番35号
(218)ソニー株式会社

4. 代理人

〒160
東京都新宿区西新宿7の11の15 ミヤコビル
電話東京(03)371-7800番(代表)(6595) 井理士 土屋 勝
(他3名)

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明の欄」

8. 補正の内容

(1)、明細書第2頁4行目の「 CrO_3 」を「 CrO_3 (33%水溶液)」と訂正する。(2)、同第3頁15～16行目の「この HNO_3 」を「酸化されたシリコン」と訂正する。(3)、同第3頁19行目の「 $Fe(NO_3)_3$ 」を「 $Fe(NO_3)_3$ 」と訂正する。(4)、同第3頁20行目の「 FeC_2O_4 」を「 $Fe_2(C_2O_4)_3$ 」と訂正する。

(5)、同第6頁5行目～第7頁8行目の「例えば……おいてもよい。」を削除する。

(6)、同第8頁6行目の「引上げ単結晶のウエハ」を「引上げ単結晶のウエハ(転位)」と訂正する。

(7)、同第8頁7行目の「熱処理後のウエハ」を「熱処理後のウエハ(スリップライン)」と訂正する。

(8)、同第8頁11行目の「(積層欠陥)」を「(積層欠陥 シャローピット)」と訂正する。

(9)、同第8頁14行目の「ウエハ」を「ウエハ(転位)」と訂正する。

(10)、同第9頁15～16行目の「分るが……」

BEST AVAILABLE COPY

高められない。」を「分る。」と訂正する。

00、同第10頁2行目の「4分」を「2分、4分及び8分と変化させ」と訂正する。

02、同第10頁9～12行目の「また……分る。」を削除する。

03、同第11頁3～17行目の「また……考えられる。」を削除する。

04、同第13頁1～4行目の「GOS……されている。」を「一般に、シリコン中へ高濃度に不純物（例えばリン）が拡散された領域では積層欠陥及び転位の発生が見られる。」と訂正する。

05、同第13頁13～15行目の「この50%……現われているが、」を削除する。

—以 上—